

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159758

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C07D307/93
C07D493/18
C08F 20/28
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 11-255167

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : HASEGAWA KOJI
NISHI TSUNEHIO
KANOU TAKESHI
HATAKEYAMA JUN
WATANABE OSAMU

(30)Priority

Priority number : 10270673 Priority date : 25.09.1998 Priority country : JP

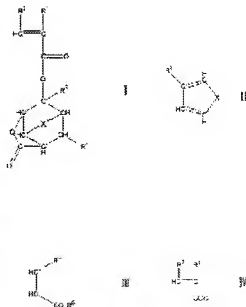
(54) NEW LACTONE-CONTAINING COMPOUND, HIGH POLYMERIC COMPOUND, RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound useful as a monomer for obtaining a high polymer compound used as a base resin of a resist material, sensitive to a high energy ray, excellent in sensitivity, resolution and etching resistance and useful for a fine processing with an electron beam or a far ultraviolet ray.

SOLUTION: This lactone-containing compound is a compound of formula I [R1 is H, methyl, CH2COOR5 (R5 is a 1-18C alkyl); R2 is H, methyl or COOR5, R3 is a 1-8C alkyl; R4 is H or COOR5; X is CH2, CH2CH2, O or S], e.g. 5-oxo-4-oxatricyclo[4.2.1.03.7]nonane-2-yl methacrylate.

The compound of the formula I is obtained e.g. by performing an oxidation of a double bond accompanying with a lactone ring formation on a compound obtained by performing a Diels-Alder reaction of a compound of formula II with a compound of formula III, and further esterifying the obtained compound with a compound of formula IV.



書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2000-159758(P2000-159758A)
(43)【公開日】平成12年6月13日(2000. 6. 13)
(54)【発明の名称】新規なラクトン含有化合物、高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(51)【国際特許分類第7版】

C07D307/93
493/18
C08F 20/28
G03F 7/039 601
H01L 21/027

【FI】

C07D307/93
493/18
C08F 20/28
G03F 7/039 601
H01L 21/30 502 R

【審査請求】未請求

【請求項の数】7

【出願形態】OL

【全頁数】42

- (21)【出願番号】特願平11-255167
(22)【出願日】平成11年9月9日(1999. 9. 9)
(31)【優先権主張番号】特願平10-270673
(32)【優先日】平成10年9月25日(1998. 9. 25)
(33)【優先権主張国】日本(JP)
(71)【出願人】

【識別番号】000002060

【氏名又は名称】信越化学工業株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)【発明者】

【氏名】長谷川 幸士

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社
合成技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】西 恒寛

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社
合成技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】金生 剛

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】畠山 潤

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】渡辺 修

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)【代理人】

【識別番号】100079304

【弁理士】

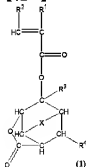
【氏名又は名称】小島 隆司（外1名）

要約

(57)【要約】

【構成】下記一般式(1)で示されるラクトン含有化合物。

【化1】



(式中、R¹は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁵を示す。R²は水素原子、メチル基又はCO₂R⁵を示す。R³は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁴は水素原子又はCO₂R⁵を示す。R⁵は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。XはCH₂、CH₂CH₂、O又はSを示す。)

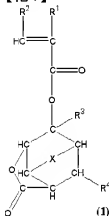
【効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるラクトン含有化合物。

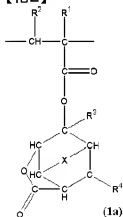
【化1】



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^5$ を示す。 R^2 は水素原子、メチル基又は CO_2R^5 を示す。 R^3 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^4 は水素原子又は CO_2R^5 を示す。 R^5 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 X は CH_2 、 CH_2CH_2 、 O 又は S を示す。)

【請求項2】 下記一般式(1a)で示される単位を構成単位として含有することを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

【化2】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 X は上記と同様である。)

【請求項3】 更に下記式(2a)～(10a)で示される単位の1種又は2種以上を構成単位として含有する請求項2に記載の高分子化合物。

【化3】

る別の化合物をラジカル重合又はアニオン重合させることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【請求項5】請求項2又は3に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項6】請求項2又は3に記載の高分子化合物と高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物と有機溶剤とを含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項7】請求項5又は6に記載のレジスト材料を基盤上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(1)特定のラクトン含有構造を有する化合物、(2)この化合物を構成単位として含有し、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると良好な基盤密着性と適度な現像液浸透性と高いエッチング耐性を発揮し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適なレジスト材料を与える高分子化合物、(3)この高分子化合物の製造方法、(4)この高分子化合物を含有するレジスト材料、及び(5)このレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィは、0.3 μm 以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】エキシマレーザー光、特に波長193nmのArFエキシマレーザー光に対して高い透過性を発揮するレジスト材料のベース樹脂としては、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体、及びノルボルネン-無水マレイン酸共重合体等の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物が用いられている。化学増幅レジストのベース樹脂には、解像性に直接的に関わる酸不安定性の他、エッチング耐性及び基盤密着性が求められており、上記樹脂においては性質の異なる複数種の単量体から成る複雑な共重合体とすることでそれぞれの特性を実現しようとしているが、未だ実用に足るものが得られていないのが現状である。

【0004】すなわち、エッチング耐性の付与にはアダマンチル、トリシクロデシル、ノルボルニル等の多環式炭化水素基を懸垂基として持つ単量体を用い、基盤密着性の付与には水酸基、カルボキシ基等の極性基を懸垂基として持つ単量体を用いているが、極端に疎水性の高いエッチング耐性付与単量体と極端に親水性の高い基盤密着性付与単量体とを混在させた状態においては重合反応を均一に進行させることが困難であり、単重合体の副生、意図せぬブロック共重合体の生成等が起こってしまう。このような状

態で得られた高分子化合物をレジスト材料に配合すると、膜内層分離による不均一な溶解、高疎水性部位の剥がれによるパターン倒壊、高親水性部位への無秩序な現像液の浸透による膨潤等が起こり、たとえエッチング耐性が高まったとしても、それ以前にレジストの解像性は極めて低いものとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、(1)エッチング耐性と基盤密着性を十分かつバランス良く合わせ持つ高分子化合物を与えるラクトン含有化合物、(2)ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合に従来品を大きく上回る解像性とエッチング耐性を実現する高分子化合物、(3)該高分子化合物の製造方法、(4)該高分子化合物をベース樹脂として使用したレジスト材料、及び(5)該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

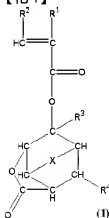
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる下記一般式(1)で示される新規ラクトン含有化合物が優れたエッチング耐性と基盤密着性を合わせ持つ高分子化合物の原料として有用であること、この化合物を用いて得られる重量平均分子量1,000～500,000の新規高分子化合物をベース樹脂として用いたレジスト材料が高解像性及び高エッチング耐性を有すること、そしてこのレジスト材料が精密な微細加工に極めて有効であることを知見した。

【0007】即ち、本発明は下記のラクトン含有化合物を提供する。

【1】下記一般式(1)で示されるラクトン含有化合物。

【0008】

【化4】



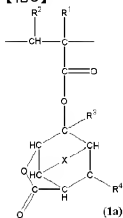
(式中、R¹は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁵を示す。R²は水素原子、メチル基又はCO₂R⁶を示す。R³は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁴は水素原子又はCO₂R⁷を示す。R⁵は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。XはCH₂、CH₂CH₂、O又はSを示す。)

【0009】また、本発明は下記の高分子化合物を提供する。

【II】下記一般式(1a)で示される単位を構成単位として含有することを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

【0010】

【化5】

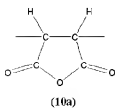
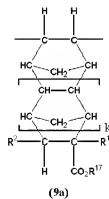
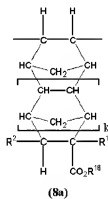
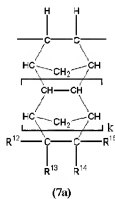
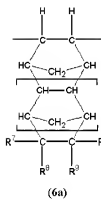
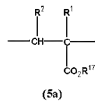
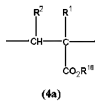
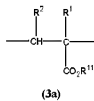
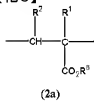


(式中、 $R^1 \sim R^4$, Xは上記と同様である。)

【0011】【III】更に下記式(2a)～(10a)で示される単位の1種又は2種以上を構成単位として含有する上記【II】に記載の高分子化合物。

【0012】

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。 R^6 は水素原子、炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1個の炭化水素基を示す。 $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1個の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^7 \sim R^{10}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2個の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{11} は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1個の炭化水素基を示す。 $R^{12} \sim R^{15}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1個の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{12} \sim R^{15}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{12} \sim R^{15}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2個の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{16} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{17} は酸不安定基を示す。 k は0又は1である。)

【0013】また、本発明は下記の高分子化合物の製造方法を提供する。

【IV】上記一般式(1)のラクトン含有化合物及び炭素-炭素二重結合を含有する別の化合物をラジカル重合又はアニオン重合させることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【0014】本発明は、下記のレジスト材料をも提供する。

【V】上記【II】又は【III】に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【VI】上記【II】又は【III】に記載の高分子化合物と高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物と有機溶剤とを含むことを特徴とするレジスト材料。

【0015】更に、本発明は下記のパターン形成方法を提供する。

【VII】上記【V】又は【VI】に記載のレジスト材料を基盤上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0016】上記一般式(1)で示されるラクトン含有化合物を構成単位として含有する高分子化合物は、高いエッチング耐性を持ちながらも十分な基盤密着性を維持し、かつ膜内層分離による不均一な溶解、高疎水性部位の剥がれによるパターン倒壊、高親水性部位の無秩序な現像液の浸透による膨潤といった従来品の欠点のいずれをも解消している。

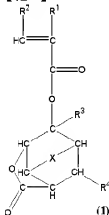
【0017】上記一般式(1)で示されるラクトン含有化合物は、ラクトン構造による極性と縮合3環構造による剛直性を同一分子内に合わせ持つ。このラクトン含有化合物を用いて共重合体を調製する場合、親水性部位と疎水性部位の分離は原理的に起こり得ず、結果として良好な溶解特性を持った均一な高分子化合物が得られる。得られた高分子化合物においては、ラクトン部位が主鎖から離れた位置で比較的自由に動ける環境にあり、導入量に見合うだけの基盤密着性が有効に発揮される。また、縮合3環部

位の剛直性は高分子化合物に十分なエッチング耐性を付与するだけでなく、その疎水性がラクトン部位の現像液親和性を適度に和らげて過度の現像液の浸透による膨潤を避け、パターンの矩形性の向上をも実現している。従って、この高分子化合物をベース樹脂として配合したレジスト材料は、矩形性の良好なパターンを形成し、剥がれを起こさず、エッチングにも強いのである。

【0018】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明の新規ラクトン含有化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0019】

【化7】

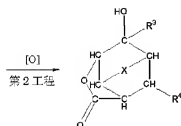
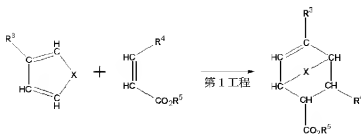


【0020】ここで、 R^1 は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^5$ を示す。 R^5 の具体例については後述する。 R^2 は水素原子、メチル基又は CO_2R^5 を示す。 R^3 は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示できる。 R^4 は水素原子又は CO_2R^5 を示す。 R^5 は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。Xは CH_2 、 CH_2CH_2 、O又はSを示す。

【0021】本発明のラクトン含有化合物の製造は、例えば下記工程にて行うことができるが、これに限定されるものではない。

【0022】

【化8】



ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 X は上記と同様である。

【0023】第1工程はディールス・アルダー反応である。反応は公知の条件にて容易に進行するが、好ましくは無溶媒又はベンゼン等の溶媒中、必要に応じて3フッ化ホウ素等の触媒を混在させ、また必要に応じて加熱する等して行うのが良い。

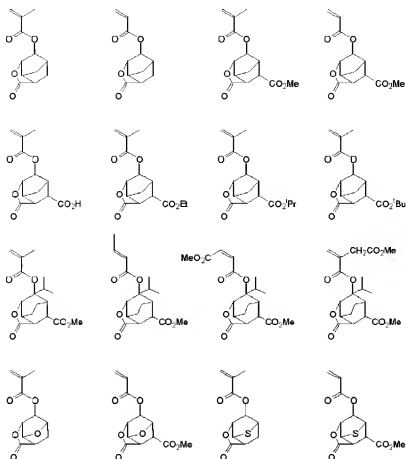
【0024】第2工程はラクトン環化を伴う二重結合の酸化である。反応は公知の条件にて容易に進行するが、好ましくは酸等を溶媒兼反応剤として用い、酸化剤として過酸化水素を加え、必要に応じて冷却する等して行うのが良い。

【0025】第3工程はエステル化である。反応は公知の条件にて容易に進行するが、好ましくは塩化メチレン等の溶媒中、アクリルクロリド、メタクリルクロリド等のカルボン酸ハライド及びトリエチルアミン等の塩基を順次又は同時に加え、必要に応じて冷却する等して行うのが良い。

【0026】本発明のラクトン含有化合物の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。

【0027】

【化9】

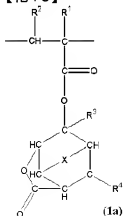


(式中、Meはメチル基、Etはエチル基、ⁱPrはイソプロピル基、^tBuはtert-ブチル基を示す。)

【0028】また、本発明は、上記一般式(1)のラクトン含有化合物を単量体として得られる下記一般式(1a)の単位を構成単位として含有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000、好ましくは5,000~100,000の高分子化合物を提供する。

【0029】

【化10】

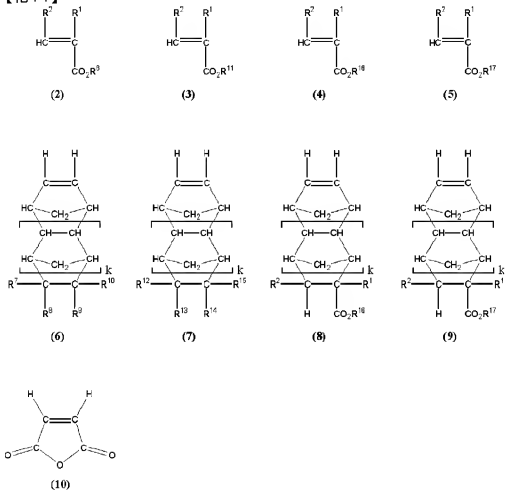


ここで、 $R^1 \sim R^4$, Xは上記と同様である。

【0030】この場合、本発明の高分子化合物は、下記一般式(2)～(10)を単量体として得られる下記一般式(2a)～(10a)の単位の1種以上を構成単位として含有することできる。

【0031】

【化11】



【0032】

【化12】



(2a)



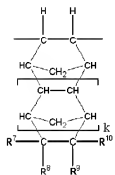
(3a)



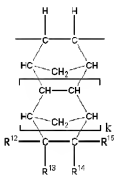
(4a)



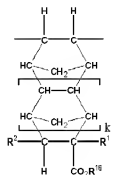
(5a)



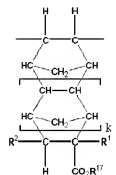
(6a)



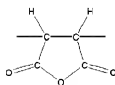
(7a)



(8a)



(9a)

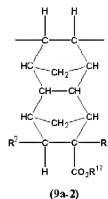
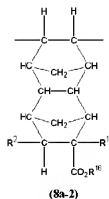
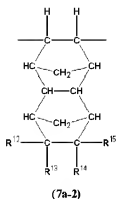
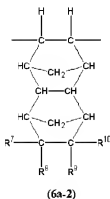
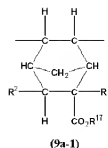
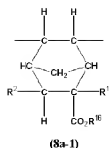
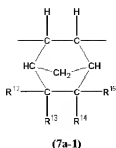
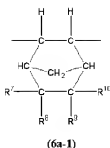


(10a)

【0033】なお、上記式において、kは0又は1であり、従って式(6a)～(9a)は下記式(6a-1)～(9a-2)で表すことができる。

【0034】

【化13】



【0035】ここで、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。 R^6 は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基(好ましくは直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基)を示し、具体的にはカルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。 $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基(好ましくは直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基)を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には R^5 で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^7 \sim R^{10}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基(好ましくは直鎖状又は分岐状のアルキレン基)を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15

の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的にはR⁵で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

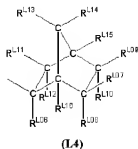
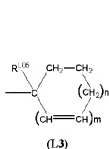
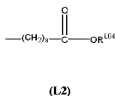
【0036】R¹¹は炭素数3～15の-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4, 4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。R¹²～R¹⁵の少なくとも1個は炭素数2～15の-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15の-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4, 4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的にはR⁵で例示したものと同様のものが例示できる。R¹²～R¹⁵は互いに環を形成していてもよく、その場合にはR¹²～R¹⁵の少なくとも1個は炭素数1～15の-CO₂-部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15の-CO₂-部分構造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル等の他、上記-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的にはR⁵で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0037】R¹⁶は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3. 3. 1]ノニル、トリシクロ[5. 2. 1. 0²⁵]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、プチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。R¹⁷は酸不安定基を示す。kは0又は1である。

【0038】R¹⁷の酸不安定基としては、具体的には下記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げる事ができる。

【0039】

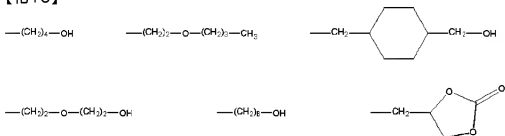
【化14】



【0040】式中、 R^{L01} 、 R^{L02} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{L03} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0041】

【化15】



【0042】 R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0043】 R^{L04} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキシアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-

メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサラン-4-イル基等が挙げられる。aは0～6の整数である。

【0044】 R^{L05} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビレニル基等を例示できる。mは0又は1、nは0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。

【0045】 R^{L06} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には R^{L05} と同様のものが例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに環を形成していてもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたものを例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等)。

【0046】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0047】

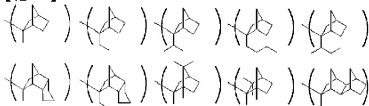
【化16】

3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。

【0051】上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0052】

【化17】



【0053】本発明の高分子化合物の製造は、上記一般式(1)のラクトン含有化合物を第1の単量体に、上記一般式(2)～(10)に示される化合物から選ばれる1種以上を第2以降の単量体に用いた共重合反応により行うことができる。

【0054】共重合反応においては、各単量体の存在割合を適宜調節することにより、レジスト材料とした時に好ましい性能を発揮できるような高分子化合物とすることができる。

【0055】この場合、本発明の高分子化合物は、(i)上記式(1)の単量体(ii)上記式(2)～(10)の単量体に加え、更に(iii)上記(i)、(ii)以外の炭素-炭素二重結合を含有する単量体、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン-5-カルボン酸メチル等の置換ノルボルネン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、その他の単量体を共重合しても差支えない。

【0056】本発明の高分子化合物は、(I)上記式(1)の単量体に基づく式(1a-1)又は(1a-2)の構成単位を0モル%を超え100モル%、好ましくは1～70モル%、より好ましくは5～50モル%含有し、(II)上記式(2)～(10)の単量体に基づく式(2a)～(10a)の構成単位の1種又は2種以上を0モル%以上、100モル%未満、好ましくは1～95モル%、より好ましくは5～90モル%含有し、必要に応じ、(III)上記(iii)の単量体に基づく構成単位の1種又は2種以上を0～80モル%、好ましくは0～70モル%、より好ましくは0～50モル%含有することができる。

【0057】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は1,000～500,000、好ましくは3,000～100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなつて解像性が低下したりすることがある。

【0058】また、本発明は、上記一般式(1)のラクトン含有化合物及び炭素-炭素二重結合を含有する別の化合物(上記(ii)及び/又は(iii)の単量体)をラジカル重合又はアニオン重合させることを特徴とする高分子化合物の製造方法を提供する。

【0059】ラジカル重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、又はメチルイソブチルケトン等のケトン類を用い、(イ)重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリ

ル等のアゾ化合物、又は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物を用い、(ウ)反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0060】アニオン重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、又は液体アンモニアを用い、(イ)重合開始剤としてナトリウム、カリウム等の金属、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム等のアルキル金属、ケチル、又はグリニャール反応剤を用い、(ウ)反応温度を-78℃から0℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とし、(オ)停止剤としてメタノール等のプロトン供与性化合物、ヨウ化メチル等のハロゲン化合物、その他求電子性物質を用いるのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0061】本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料を提供する。

【0062】また、本発明は、この高分子化合物と高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物と有機溶剤とを含むことを特徴とするレジスト材料とすることができる。

【0063】本発明で使用される高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物(以下、酸発生剤という)としては、i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩、ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、v. 下記一般式(P5)の*N*-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、vi. β -ケートスルホン酸誘導体、vii. ジスルホン誘導体、viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、ix. スルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0064】

【化18】



P1a-1

P1a-2

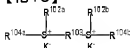
(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す。Kは非求核性対向イオンを表す。)

【0065】上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、

2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラールキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K'の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0066】

【化19】



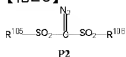
P1b

(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K'は非求核性対向イオンを表す。)

【0067】上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K'は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同等のものを挙げることができる。

【0068】

【化20】



(式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0069】 R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0070】

【化21】

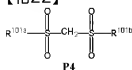


(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0071】 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0072】

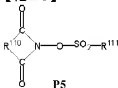
【化22】



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同じである。)

【0073】

【化23】



(式中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0074】ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-フェニル-1, 2-エチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 R^{101a} ～ R^{101e} と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0075】なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル

基、フリル基等が挙げられる。

【0076】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシル

グリオキシム、ビスーOー(n-ブタンスルホニル)ー2, 3ーペンタンジオングリオキシム、ビスーOー(n-ブタンスルホニル)ー2ーメチルー3, 4ーペンタンジオングリオキシム、ビスーOー(メタンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(トリフルオロメタンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(1, 1, 1ートリフルオロエタンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(tert-ブタンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(パーフルオロオクタンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(シクロヘキサンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(ベンゼンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(p-フルオロベンゼンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(キシレンスルホニル)ー α ージメチルグリオキシム、ビスーOー(カンファースルホニル)ー α ージメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビスーp-トールエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2ーシクロヘキシルカルボニルー2ー(p-トールエンスルホニル)プロパン、2ーイソプロピルカルボニルー2ー(p-トールエンスルホニル)プロパン等の β ーケツスルホン誘導体、ジフェニルスルホン、ジシクロヘキシルスルホン等のスルホン誘導体、p-トールエンスルホン酸2, 6ージニトロベンジル、p-トールエンスルホン酸2, 4ージニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネツ誘導体、1, 2, 3ートリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3ートリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3ートリス(p-トールエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、Nーヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミド1ープロパンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミド2ープロパンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミド1ーペンタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミド1ーオクタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミドp-トールエンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミドp-メツキシベンゼンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミド2ークロロエタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミドー2, 4, 6ートリメチルベンゼンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミド1ーナフタレンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシスクシンイミド2ーナフタレンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシー2ーフェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシー2ーフェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシフタルイミドp-トールエンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、Nーヒドロキシー5ーノルボルネン

ー2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ブロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ブロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタリイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタリイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0077】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して好ましくは0. 1~15部、より好ましくは0. 5~8部である。0. 1部より少ないと感度が悪い場合があり、15部より多いとアルカリ溶解速度が低下することによってレジスト材料の解像性が低下する場合があり、低分子成分が過剰となるために耐熱性が低下する場合がある。

【0078】本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エ

テレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0079】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

【0080】本発明のレジスト材料には、更に本発明の高分子化合物とは別の高分子化合物を添加することができる。

【0081】本発明の高分子化合物とは別の高分子化合物の具体的な例としては下記式(R1)及び／又は下記式(R2)に示される単位を有する重量平均分子量1,000～50,000、好ましくは5,000～100,000のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0082】

【化24】



(式中、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{002}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は CO_2R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数3～15の $-CO_2$ 一部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2$ 一部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2$ 一部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。 R^{016} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{017} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 k' は0又は1である。 $a1', a2', a3', b1', b2', b3', c1', c2', c3', d1', d2', d3', e'$ は0以上1未満の数であり、 $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ を満足する。 f', g', h', i', j' は0以上1未満の数であり、 $f' + g' + h' + i' + j' = 1$ を満足する。)

【0083】なお、それぞれの基の具体例については、 $R^1 \sim R^{17}$ で説明したものと同様である。

【0084】本発明の高分子化合物とは別の高分子化合物の配合比率は、10:90～90:10、特に20:80～80:20の重量比の範囲内にあることが好ましい。本発明の高分子化合物の配合比がこれより少ないと、レジスト材料として好ましい性能が得られないことがある。上記の配合比率を適宜変えることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0085】なお、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

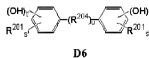
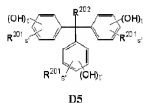
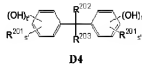
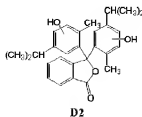
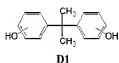
【0086】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均80～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0087】なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基又はカルボキシ基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0088】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

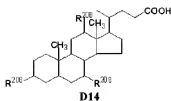
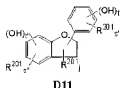
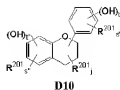
【0089】

【化25】



【0090】

【化26】



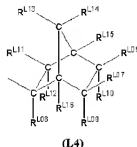
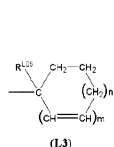
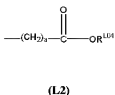
(但し、式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{207})_jCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i$ ($i=2\sim 10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{206} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{207} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{208} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

【0091】上記式中 R^{201} 、 R^{202} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{203} としては、例えば R^{201} 、 R^{202} と同様なもの、或いは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 R^{204} としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{205} としては、例えばメチレン基、或いは R^{204} と同様なもの、 R^{206} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0092】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、下記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0093】

【化27】



ここで、 $\text{R}^{L01} \sim \text{R}^{L16}$ 、 a 、 m 、 n の定義及び具体例は上記と同様である。

【0094】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0095】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0096】更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

【0097】塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基盤と環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0098】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0099】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、イソブチルアミン、 sec -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、ペンチルアミン、 $tert$ -アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジ

アミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0100】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリジン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メキシピリジン、フトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン

誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0101】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0102】更に、下記一般式(B1)及び(B2)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0103】

【化28】



B1

B2

(式中、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{307} 、 R^{304} と R^{305} と R^{306} 、 R^{309} と R^{310} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数である。但し、S、T、U=0のとき、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は水素原子を含まない。)

【0104】ここで、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレ

ン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0105】また、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0106】更に、 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{306} 、 R^{304} と R^{305} と R^{306} 、 R^{309} と R^{310} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0107】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0108】上記(B1)、(B2)の化合物として具体的には、トリス[2-(メキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-[(2-メキシエトキシ)メキシ]エチル]アミン、トリス[2-(2-メキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-メキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-[(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス[2-(メキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[(2-(2-メキシエトキシ)エチル)エチル]アミン、トリス[2-[(2-メキシエトキシ)メチル]エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0109】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0110】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

【0111】分子内に $\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基盤上でのエッジラフネスが改善されるのである。

[I群]下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-\text{R}^{401}-\text{COOH}$ (R^{401} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\text{C}-\text{COOH}$

で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim1.0$ である化合物。

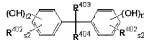
〔II群〕下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

【O112】

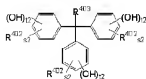
【化29】



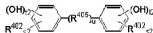
A1



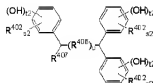
A2



A3



A4



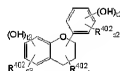
A5



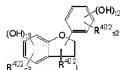
A6



A7



A8



A9



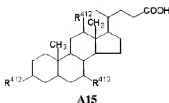
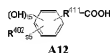
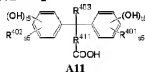
A10

(但し、式中 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{408})_n-COOR'$ 基(R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$)を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{406} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ

水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{409} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 R^{411} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 はそれぞれ $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4+t_4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 κ は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。 λ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0113】

【化30】

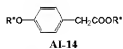
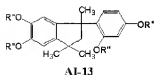
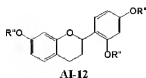
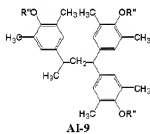
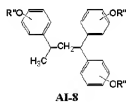
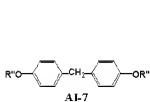
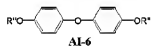
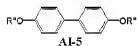
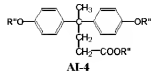
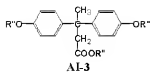
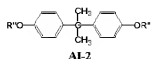


(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。 s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5+t_5=5$ を満足する数である。 h' は0又は1である。)

【0114】本成分として、具体的には下記一般式AI-1～14及びAII-1～10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0115】

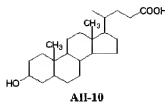
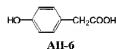
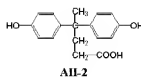
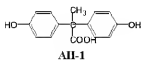
【化31】



(R''は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR''の10～100モル%はCH₂COOH基である。 α 、 κ は上記と同様の意味を示す。)

【0116】

【化32】



【0117】なお、上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

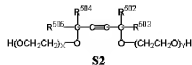
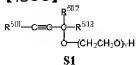
【0118】上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物の添加量は、ペース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0119】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

【0120】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0121】

【化33】



(式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 X 、 Y は0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。)

【0122】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004(日信化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0123】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0124】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0125】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0126】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基盤上にスピニング等の手法で膜厚が0.3～2.0 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で60～150 $^{\circ}\text{C}$ 、1～10分間、好ましくは80～130 $^{\circ}\text{C}$ 、1～5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200 mJ/cm^2 程度、好ましくは10～100 mJ/cm^2 程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150 $^{\circ}\text{C}$ 、1～5分間、好ましくは80～130 $^{\circ}\text{C}$ 、1～3分間ポストエクスポージャバーク(PEB)する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基盤上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも248～193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0127】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【0128】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0129】【合成例】本発明のラクトン含有化合物及びそれを含む高分子化合物を、以下に示す処方で作成した。

【0130】【合成例1-1】Monomer1の合成324. 3gのアクリル酸を300mlのベンゼンに溶解した。この反応混合物に対し、327. 2gのシクロペンタジエンを40℃以下で2時間かけて滴下した。滴下後室温で12時間攪拌を続け、その後減圧下濃縮したところ、608. 5gの5-ノルボルネン-2-カルボン酸が得られた。収率は97. 9%であった。

【0131】328. 2gの5-ノルボルネン-2-カルボン酸と240. 6gのギ酸を混合した。この反応混合物に対し、254. 5gの35%過酸化水素水を50℃以下で6時間かけて滴下した。滴下後、この反応混合物を1. 5lの水と0. 8kgの亜硫酸ナトリウムの混合物中にあけた。1lの酢酸エチルで3回抽出を行い、有機相は水洗した後乾燥させ、減圧下濃縮した。得られた残さを1. 2lのメタノールに溶解し、触媒量の炭酸カリウムを加え、室温で1時間攪拌した。メタノールを減圧下留去した後、通常の抽出処理、洗浄処理を行ったところ、247. 6gの2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 03, 7]ノナン-5-オンが得られた。収率は65. 5%であった。

【0132】231. 2gの2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 03, 7]ノナン-5-オンと227. 2gのトリエチルアミンを1lの塩化メチレンに溶解した。この反応混合物に対し、188. 2gのメタクリルクロリドを15℃以下で1時間かけて滴下した。滴下後室温で2時間攪拌を続けた後、通常の抽出処理、洗浄処理を行い、得られた油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフにて精製したところ、236. 8gのメタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-2-イル(Monomer1)が得られた。収率は71. 0%であった。

¹H-NMR(CDCl₃, 270MHz): δ 1. 64(1H, ddd), 1. 77(1H, ddd), 1. 92(3H, d), 1. 96~2. 11(2H, m), 2. 52~2. 61(2H, m), 3. 21(1H, ddd), 4. 55(1H, d), 4. 62(1H, d), 5. 59(1H, t), 6. 08(1H, t)

FT-IR(NaCl): 1776cm⁻¹, 1712cm⁻¹, 1635cm⁻¹【0133】【合成例1-2】Monomer2の合成Monomer1の合成において、アクリル酸をマレイン酸ジメチルに変えた以外はほぼ同様の作業を繰り返し、Monomer2を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, 270MHz): δ 1. 80(1H, ddd), 1. 93(3H, s), 1. 96(1H, ddd), 2. 78(1H, s), 2. 91(1H, s), 3. 09(1H, d), 3. 24(1H, d), 3. 09(3H, s), 4. 59(1H, d), 4. 66(1H, d), 5. 61(1H, t), 6. 09(1H, t)

FT-IR(NaCl): 1797cm⁻¹, 1734cm⁻¹, 1714cm⁻¹, 1633cm⁻¹【0134】【合成例1-3~8】Monomer3~8の合成同様の手法で、Monomer3~8を得た。

【0135】

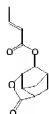
【化34】



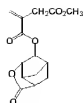
Monomer 1



Monomer 2



Monomer 3



Monomer 4



Monomer 5



Monomer 6



Monomer 7



Monomer 8

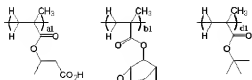
【0136】【合成例2-1】Polymer1の合成88. 8gのMonomer1、8. 6gのメタクリル酸3-カルボキシ-1-メチルプロピル、78. 1gのメタクリル酸tert-ブチルをテトラヒドロフラン2Lに溶解し、13. 1gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを加えた。60℃で15時間攪拌した後、減圧下濃縮した。得られた残さをテトラヒドロフラン800mlに溶解し、n-ヘキサン20Lに滴下した。生じた固形物を濾過して取り、更にn-ヘキサン20Lで洗浄し、40℃で6時間真空乾燥したところ、101. 2gの下記式Polymer1で示される高分子化合物が得られた。収率は57. 6%であった。

【0137】【合成例2-2】Polymer2の合成112. 0gのMonomer2、8. 6gのメタクリル酸3-カルボキシ-1-メチルプロピル、78. 1gのメタクリル酸tert-ブチルをテトラヒドロフラン2Lに溶解し、13. 1gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを加えた。60℃で15時間攪拌した後、減圧下濃縮した。得られた残さをテトラヒドロフラン800mlに溶解し、n-ヘキサン20Lに滴下した。生じた固形物を濾過して取り、更にn-ヘキサン20Lで洗浄し、40℃で6時間真空乾燥したところ、106. 8gの下記式Polymer2で示される高分子化合物が得られた。収率は53. 7%であった。

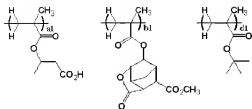
【0138】【合成例2-3~40】Polymer3~40の合成同様の手法で、Polymer3~40を得た。

【0139】

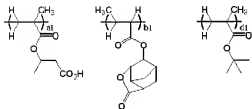
【化35】



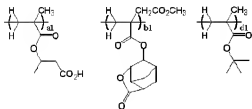
(Polymer 1)
($a1=0.05$, $b1=0.40$, $d1=0.55$, $Mw=8,800$)



(Polymer 2)
($a1=0.05$, $b1=0.40$, $d1=0.55$, $Mw=9,900$)



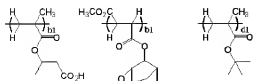
(Polymer 3)
($a1=0.05$, $b1=0.40$, $d1=0.55$, $Mw=9,100$)



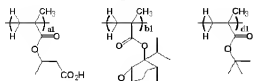
(Polymer 4)
($a1=0.05$, $b1=0.40$, $d1=0.55$, $Mw=9,900$)

【0140】

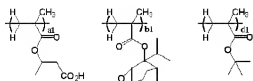
【化36】



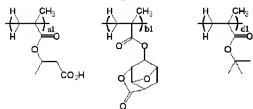
(Polymer 5)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)



(Polymer 6)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)



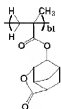
(Polymer 7)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=11,100)



(Polymer 8)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=8,800)

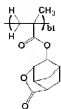
【0141】

【化37】



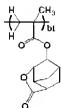
(Polymer 9)

(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=8,100)



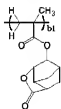
(Polymer 10)

(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=7,600)



(Polymer 11)

(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=8,300)

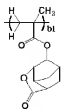


(Polymer 12)

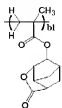
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,000)

【0142】

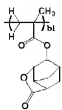
【化38】



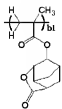
(Polymer 13)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)



(Polymer 14)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,200)



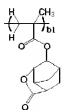
(Polymer 15)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,900)



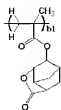
(Polymer 16)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)

【0143】

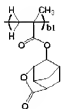
【化39】



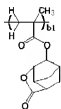
(Polymer 17)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,100)



(Polymer 18)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)

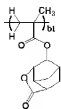


(Polymer 19)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,000)

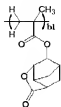


(Polymer 20)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,700)

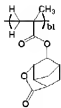
【O144】
【化40】



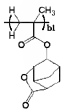
(Polymer 21)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,200)



(Polymer 22)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=18,200)



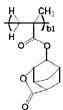
(Polymer 23)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,600)



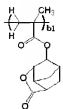
(Polymer 24)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=18,600)

【0145】

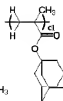
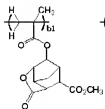
【化41】



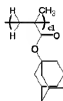
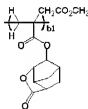
(Polymer 25)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=17,600)



(Polymer 26)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,000)



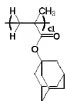
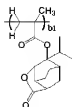
(Polymer 27)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,200)



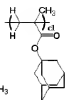
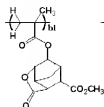
(Polymer 28)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,200)

【0146】

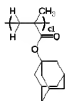
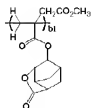
【化42】



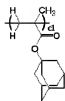
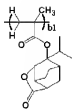
(Polymer 29)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,200)



(Polymer 30)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,900)



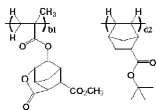
(Polymer 31)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,900)



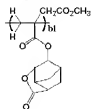
(Polymer 32)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,900)

【0147】

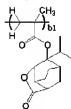
【化43】



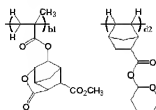
(Polymer 33)
(a2=0.05, b1=0.10, d2=0.40, e=0.45,
Mw=7,800)



(Polymer 34)
(a2=0.05, b1=0.10, d2=0.40, e=0.45,
Mw=7,800)

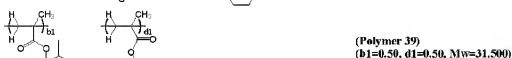
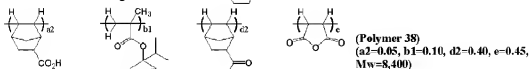
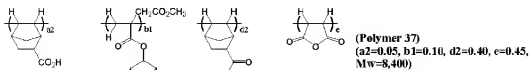


(Polymer 35)
(a2=0.05, b1=0.10, d2=0.40, e=0.45,
Mw=7,800)



(Polymer 36)
(a2=0.05, b1=0.10, d2=0.40, e=0.45,
Mw=8,400)

【0148】
【化44】

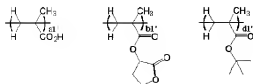


【0149】[実施例I-1～70]レジストの解像性の評価上記合剤で得られたポリマー (Polymer1～40)について、レジストにした際の解像性の評価を行った。

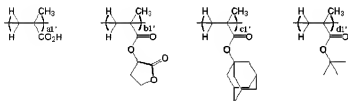
【0150】上記合剤で得られたポリマー (Polymer1～40)及び下記式で示されるポリマー (Polymer41、42)をベース樹脂として使用し、下記式で示される酸発生剤 (PA G1～8)、下記式で示される溶解制御剤 (DRR1～4)、塩基性化合物、下記式で示される分子内に三C-COOH示される基を有する化合物 (ACC1)を表に示す組成でFC-430 (住友3M製) 0.05重量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を0.2 μ mのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0151】

【化45】



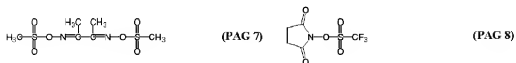
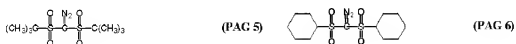
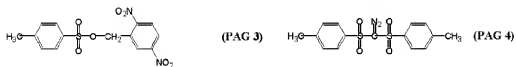
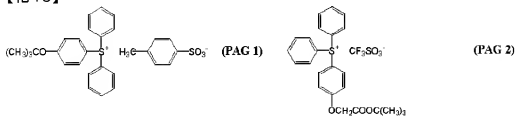
(Polymer 41)
($a1'=0.15$, $b1'=0.35$, $d1'=0.50$, $Mw=8,900$)



(Polymer 42)
($a1'=0.15$, $b1'=0.20$, $c1'=0.15$, $d1'=0.50$,
 $Mw=10,200$)

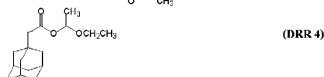
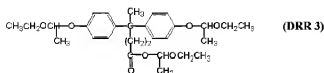
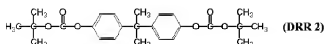
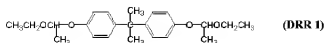
【0152】

【化46】



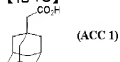
【0153】

【化47】



【0154】

【化48】



【0155】レジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、0.5 μmの厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて110℃で90秒間ベークした。これをArFエキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NA=0.55）を用いて露光し、110℃で90秒間ベーク（PEB）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0156】レジストの評価は以下の項目について行った。まず、感度（Eth, mJ/cm²）を求めた。次に0.25 μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（Eop, mJ/cm²）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。各レジストの組成及び評価結果を表1～3に示す。なお、表1～3において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。
PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテートPG/EL：PGMEA70%と乳酸エチル30%の混合溶剤TBA：トリブチルアミンTEA：トリエタノールアミンTMMEA：トリス（メチル）キシルチルアミンTMMEA：トリス（メチル）キシルチルアミン【0157】

【表1】

实例例	树脂	填充生剂	溶解剂/溶剂	烷基化合物	溶剂	硬度	解像度	形状
I-1	Polymer 1 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.5	0.18	矩形
I-2	Polymer 2 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.4	0.18	矩形
I-3	Polymer 3 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.5	0.18	矩形
I-4	Polymer 4 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.3	0.20	矩形
I-5	Polymer 5 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.3	0.20	矩形
I-6	Polymer 6 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.1	0.18	矩形
I-7	Polymer 7 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.0	0.18	矩形
I-8	Polymer 8 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.5	0.18	矩形
I-9	Polymer 9 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.0	0.18	矩形
I-10	Polymer 10 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.9	0.18	矩形
I-11	Polymer 11 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.1	0.18	矩形
I-12	Polymer 12 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.1	0.18	矩形
I-13	Polymer 13 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.0	0.20	矩形
I-14	Polymer 14 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.0	0.18	矩形
I-15	Polymer 15 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.9	0.18	矩形
I-16	Polymer 16 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.9	0.18	矩形
I-17	Polymer 17 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.8	0.18	矩形
I-18	Polymer 18 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.0	0.18	矩形
I-19	Polymer 19 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.9	0.20	矩形
I-20	Polymer 20 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.9	0.18	矩形
I-21	Polymer 21 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.8	0.15	矩形
I-22	Polymer 22 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.7	0.18	矩形
I-23	Polymer 23 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.8	0.18	矩形
I-24	Polymer 24 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.6	0.18	矩形
I-25	Polymer 25 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.5	0.20	矩形
I-26	Polymer 26 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	5.5	0.18	矩形
I-27	Polymer 27 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.7	0.18	矩形
I-28	Polymer 28 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.6	0.18	矩形
I-29	Polymer 29 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.4	0.18	矩形
I-30	Polymer 30 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.1	0.18	矩形
I-31	Polymer 31 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.0	0.18	矩形
I-32	Polymer 32 (8C)	PAGI(2)		TBA (0.125)	PGMRA (600)	6.8	0.15	矩形

【0158】

【表2】

実施例	樹脂	酸塩基剤	溶解制剤剤	塩基性化合物	溶剤	粘度	解像度	形状
I-33	Polymer 33 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	6.5	0.18	短形
I-34	Polymer 34 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	6.7	0.18	短形
I-35	Polymer 35 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	6.5	0.18	短形
I-36	Polymer 36 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	6.3	0.18	短形
I-37	Polymer 37 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	6.3	0.18	短形
I-38	Polymer 38 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	6.2	0.18	短形
I-39	Polymer 39 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	6.2	0.18	短形
I-40	Polymer 40 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	5.5	0.15	短形
I-41	Polymer 1 (80)	PAG1(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	6.7	0.15	短形
I-42	Polymer 1 (80)	PAG2(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	3.9	0.15	短形
I-43	Polymer 1 (80)	PAG3(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	6.6	0.15	短形
I-44	Polymer 1 (80)	PAG4(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	6.5	0.18	短形
I-45	Polymer 1 (80)	PAG5(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	6.4	0.18	短形
I-46	Polymer 1 (80)	PAG6(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	6.4	0.18	短形
I-47	Polymer 1 (80)	PAG7(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	4.2	0.15	短形
I-48	Polymer 1 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PCVEL (600)	3.5	0.15	短形
I-49	Polymer 2 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.5	0.18	短形
I-50	Polymer 2 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.7	0.15	短形
I-51	Polymer 2 (80)	PAG8(2)		TMMEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.2	0.18	短形
I-52	Polymer 2 (80)	PAG8(2)		TMMEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.0	0.18	短形
I-53	Polymer 6 (80)	PAG8(2)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.4	0.18	短形
I-54	Polymer 6 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.5	0.15	短形
I-55	Polymer 6 (80)	PAG8(2)		TMMEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.3	0.15	短形
I-56	Polymer 6 (80)	PAG8(2)		TMMEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.2	0.15	短形
I-57	Polymer 21 (80)	PAG8(2)	DRR1 (4)	TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.9	0.18	若干個子 ーバー
I-58	Polymer 21 (80)	PAG8(2)	DRR2 (4)	TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.8	0.18	若干個子 ーバー
I-59	Polymer 21 (80)	PAG8(2)	DRR2 (4)	TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.8	0.18	若干個子 ーバー
I-60	Polymer 21 (80)	PAG8(2)	DRR4 (4)	TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.2	0.15	短形
I-61	Polymer 29 (80)	PAG2(1) PAG8(1)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.3	0.15	短形
I-62	Polymer 32 (80)	PAG2(1) PAG8(1)		TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.1	0.15	短形
I-63	Polymer 35 (80)	PAG8(2)	ACC1 (5)	TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.4	0.18	短形
I-64	Polymer 38 (80)	PAG8(2)	ACC1 (5)	TBA (0.125)	PCIMEA (600)	3.3	0.18	短形

【0159】

【表3】

実施例	樹脂	酸発生剤	溶剤/溶剤	塩基性化合物	溶剤	感度	解像度	形状
I-65	Polymer 29 (40) Polymer 40 (40)	PA38(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.4	0.15	矩形
I-66	Polymer 32 (40) Polymer 39 (40)	PA38(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.0	0.15	矩形
I-67	Polymer 30 (40) Polymer 41 (40)	PA38(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.3	0.15	矩形
I-68	Polymer 32 (40) Polymer 41 (40)	PA38(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.3	0.15	矩形
I-69	Polymer 36 (40) Polymer 42 (40)	PA38(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	4.2	0.18	矩形
I-70	Polymer 38 (40) Polymer 42 (40)	PA38(2)		TEA (0.125)	PCIMEA (600)	3.9	0.18	矩形

【0160】[実施例II-1～40]ポリマーのエッチング耐性の評価上記合成例で得られたポリマー(Polymer1～40)について、エッチング耐性の評価を行った。

【0161】上記合成例で得られたポリマー(Polymer1～40)及び比較用ポリマー(ポリメタクリル酸メチル、分子量10,000)をシクロヘキサノンに溶解し、シリコンウエハー上へスピンコーティングし、1.0 μm の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて110℃で90秒間ベークした。これらについて、塩素系ガス及びフッ素系ガスによるエッチングにおけるエッチングレート($\text{\AA}/\text{min}$)を測定した。評価結果を表4、5に、測定機器の条件を表6示す。

【0162】

【表4】

実施例	樹脂	溶剤	塩素系エッチング	フッ素系エッチング
II-1	Polymer 1 (30)	シクロヘキサノン (480)	1860	1760
II-2	Polymer 2 (30)	シクロヘキサノン (480)	1850	1830
II-3	Polymer 3 (30)	シクロヘキサノン (480)	1800	1760
II-4	Polymer 4 (30)	シクロヘキサノン (480)	1850	1840
II-5	Polymer 5 (30)	シクロヘキサノン (480)	1850	1810
II-6	Polymer 6 (30)	シクロヘキサノン (480)	1760	1700
II-7	Polymer 7 (30)	シクロヘキサノン (480)	1810	1780
II-8	Polymer 8 (30)	シクロヘキサノン (480)	1870	1810
II-9	Polymer 9 (30)	シクロヘキサノン (480)	1870	1790
II-10	Polymer 10 (30)	シクロヘキサノン (480)	1810	1700
II-11	Polymer 11 (30)	シクロヘキサノン (480)	1810	1820
II-12	Polymer 12 (30)	シクロヘキサノン (480)	1700	1720
II-13	Polymer 13 (30)	シクロヘキサノン (480)	1700	1760
II-14	Polymer 14 (30)	シクロヘキサノン (480)	1720	1770
II-15	Polymer 15 (30)	シクロヘキサノン (480)	1720	1770
II-16	Polymer 16 (30)	シクロヘキサノン (480)	1660	1730
II-17	Polymer 17 (30)	シクロヘキサノン (480)	1680	1740
II-18	Polymer 18 (30)	シクロヘキサノン (480)	1730	1800
II-19	Polymer 19 (30)	シクロヘキサノン (480)	1770	1800
II-20	Polymer 20 (30)	シクロヘキサノン (480)	1690	1820
II-21	Polymer 21 (30)	シクロヘキサノン (480)	1790	1800
II-22	Polymer 22 (30)	シクロヘキサノン (480)	1770	1780
II-23	Polymer 23 (30)	シクロヘキサノン (480)	1830	1770
II-24	Polymer 24 (30)	シクロヘキサノン (480)	1810	1790
II-25	Polymer 25 (30)	シクロヘキサノン (480)	1780	1770
II-26	Polymer 26 (30)	シクロヘキサノン (480)	1750	1750
II-27	Polymer 27 (30)	シクロヘキサノン (480)	1800	1760
II-28	Polymer 28 (30)	シクロヘキサノン (480)	1800	1750
II-29	Polymer 29 (30)	シクロヘキサノン (480)	1710	1770
II-30	Polymer 30 (30)	シクロヘキサノン (480)	1820	1830
II-31	Polymer 31 (30)	シクロヘキサノン (480)	1820	1830
II-32	Polymer 32 (30)	シクロヘキサノン (480)	1760	1760

【0163】

【表5】

実施例	樹脂	溶剤	塩素系エッチング	フッ素系エッチング
II-33	Polymer 33 (80)	シクロヘキサノン (480)	1780	1710
II-34	Polymer 34 (80)	シクロヘキサノン (480)	1780	1710
II-35	Polymer 35 (80)	シクロヘキサノン (480)	1720	1650
II-36	Polymer 36 (80)	シクロヘキサノン (480)	1840	1770
II-37	Polymer 37 (80)	シクロヘキサノン (480)	1840	1770
II-38	Polymer 38 (80)	シクロヘキサノン (480)	1780	1710
II-39	Polymer 39 (80)	シクロヘキサノン (480)	1690	1680
II-40	Polymer 40 (80)	シクロヘキサノン (480)	1840	1780
比較	ポリメタクリル酸 メチル (80)	シクロヘキサノン (480)	2500	2250

【0164】

【表6】

測定装置の条件

	塩素系エッチング	フッ素系エッチング
メーカー	日電アネンパ	東京エレクトロン
型番	L45LD	TE8500
ガス/流量	Cl_2 / 20sccm	CHF_3 / 7sccm
	O_2 / 2sccm	CF_4 / 15sccm
	CHF_3 / 15sccm	O_2 / 20sccm
	BCl_3 / 100sccm	Ar / 60sccm
Rf Power	300W	600W
圧力	2Pa	450mTorr
温度	23℃	-20℃
時間	360sec	90sec

【0165】表1～5の結果より、本発明のレジスト材料が高解像性及び高エッチング耐性を有することが確認された。